

Структура и динамика решетки редкоземельных гранатов $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Gd-Lu, Y$): *ab initio* расчет

Сердцев А.В.¹

Научный руководитель: Чернышев В.А.², к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры ФКСиНС.

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет

¹saxara1994@yandex.ru; ²vladimir.chernyshev@urfu.ru

Алюминиевые гранаты $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Gd-Lu$) с редкоземельной подрешеткой и $Y_3Al_5O_{12}$, активированный редкоземельными (РЗ) ионами, привлекают внимание исследователей как перспективные лазерные материалы [1,2] для лазерных дальномеров, резки и сварки, а также для фотокоагуляции и лазерной коррекции зрения.

Лазерные переходы в этих материалах – электронные переходы между уровнями РЗ ионов. Электронная структура РЗ иона определяется кристаллическим полем. Основной вклад в кристаллическое поле создается ближайшим окружением иона – лигандами. Таким образом, для исследования электронного спектра этих материалов необходима информация о локальной кристаллической структуре примесных центров. Получить такую информацию из эксперимента затруднительно.

Также актуальной является информация о фононном спектре кристаллов-матриц $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Gd-Lu, Y$), частотах и типах фононных мод для исследования электрон-фононного взаимодействия между кристаллической решеткой и электронными уровнями РЗ иона.

В работе в рамках единого *ab initio* подхода описан комплекс свойств ряда алюминиевых гранатов $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Gd-Lu, Y$) – структура и динамика кристаллической решетки, упругие свойства, влияние гидростатического сжатия, зонная структура. Результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Впервые проведен расчет кристаллической структуры примесных центров R^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$.

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3PW, учитывающего самодействие и нединамическую корреляцию.

Использовалась программа CRYSTAL [3], предназначенная для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода.

Показано, что в примесных центрах R^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ искажение кристаллической решетки локализовано в пределах двух координационных сфер. Замещение иттрия ионом R^{3+} ($R = La - Ho$) приводит к расширению 1-2 координационных сфер в пределах 0.1 Å, которое снижается от лантана к гольмию (изменение длин связей с лигандами составляет менее 5%). При замещении иттрия изовалентным ионом эрбия искажение практически отсутствует. В случае замещения иттрия ионом R^{3+} из конца РЗ ряда ($R = Tm - Lu$), расчеты предсказывают сжатие первых двух координационных сфер в пределах 0.02 Å, увеличивающееся от тулия к лютецию.

Согласно расчетам, расстояние «РЗ ион – лиганд» в кристаллах $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Gd-Lu$) и $Y_3Al_5O_{12}:R^{3+}$ при одном и том же РЗ ионе совпадает в пределах 0.002 Å. Таким образом, это расстояние не зависит от того, является ли РЗ ион активатором или образует в кристалле регулярную подрешетку.

Результаты могут быть использованы для интерпретации измеренных спектров инфракрасного поглощения/отражения и комбинационного рассеяния редкоземельных алюминиевых гранатов $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Gd-Lu, Y$), расчета кристаллического поля и штарковской структуры уровней РЗ ионов в $A_3Al_5O_{12}$ и YAG: R^{3+} .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.9534.2017/БЧ), Российского научного фонда (проект № 16-33-00437_мол_а) и стипендии УрФУ за достижения в научной деятельности.

Литература

1. M. Kienel, et al., Opt. Lett. **39**, 3278 (2014).
2. N. D. Meshram, et al. AIP Conference Proceedings. **1728**. 1. (2016).
3. R. Dovesi, et al., Int. J. Quantum Chem. **114**, 1287 (2014).